



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10330101 A**(43) Date of publication of application: **15 . 12 . 98**

(51) Int. Cl. **C01B 3/36**
H01M 8/04
H01M 8/06

(21) Application number: **09136264**(22) Date of filing: **27 . 05 . 97**(71) Applicant: **SANYO ELECTRIC CO LTD**

(72) Inventor: **MATSUBAYASHI TAKAMASA**
ODA KATSUYA
MIYAKE YASUO

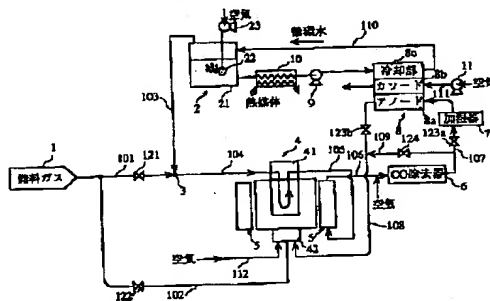
(54) **HYDROGEN-MANUFACTURING APPARATUS
 AND METHOD THEREFOR**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydrogen-manufacturing apparatus allowing to design a compact apparatus and adopting a steam-improving type method easily operable without receiving any steam from outside, and the method therefor.

SOLUTION: In this apparatus, warm water discharged from a fuel cell 8 stagnates in a sealing tank 21 of a humidifier 2 and therefore a temperature of the warm water is kept in near of an operating temperature of the fuel cell 8. Air from an air pump 23 is humidified in brought into contact with the warm water. The humidified air contains steam in an amount near the saturated steam at the operation temperature (about 80°C) of the fuel cell 8. The humidified air is mixed with a fuel from a fuel gas supplier 1 in a mixer 3. A partially oxidizing and a steam-improving reaction of the mixed gas are performed in an improving pipe 41 in an improver 4 to generate a hydrogen-rich gas.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-330101

(43)公開日 平成10年(1998)12月15日

(51)Int.Cl.⁹

識別記号

F I

C 0 1 B 3/36

C 0 1 B 3/36

H 0 1 M 8/04

H 0 1 M 8/04

K

8/06

8/06

G

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平9-136264

(22)出願日 平成9年(1997)5月27日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 松林 孝昌

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72)発明者 小田 勝也

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72)発明者 三宅 泰夫

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

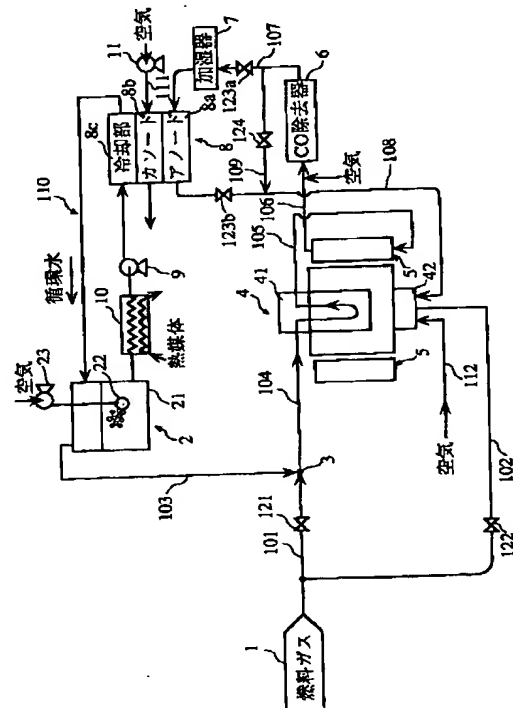
(74)代理人 弁理士 中島 司朗

(54)【発明の名称】 水素製造装置及び水素製造方法

(57)【要約】

【課題】コンパクトな装置設計が可能で、外部から水蒸気の供給を受けなくても、手軽に運転することのできる水蒸気改質方式の水素製造装置及び水素製造方法を提供する。

【解決手段】 加湿器2の密封容器21には、燃料電池8から排出される温水が滞留するので、その水温は燃料電池8の運転温度に近い温度に保たれる。エアポンプ23からの空気は、その温水と接触して加湿される。この加湿空気には、燃料電池8の運転温度(80℃程度)での飽和水蒸気量に近い水蒸気が含まれる。混合器3では、この加湿空気と燃料ガス供給源1からの燃料とを混合する。改質器4では、この混合ガスに対して改質管41内で部分酸化並びに水蒸気改質反応を行い、水素リッチなガスを生成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化剤を温水に接触させて加湿し、炭化水素系の燃料と混合することによって、炭化水素系の燃料と酸化剤と水蒸気とが混合された混合ガスを生成する混合ガス生成部と、

前記混合ガスを部分酸化すると共に水蒸気改質する改質部とを備えることを特徴とする水素製造装置。

【請求項2】 炭化水素系の燃料と酸化剤との混合物を温水に接触させて加湿することによって、炭化水素系の燃料と酸化剤と水蒸気とが混合された混合ガスを生成する混合ガス生成部と、

前記混合ガスを部分酸化すると共に水蒸気改質する改質部とを備えることを特徴とする水素製造装置。

【請求項3】 前記水素製造装置は、燃料電池に水素を供給するものであって、前記混合ガス生成部は、

前記燃料電池で熱交換された温水を用いて加湿することを特徴とする請求項1または2記載の水素製造装置。

【請求項4】 前記燃料電池は、当該燃料電池を冷却するための冷却水用通路を備え、

前記混合ガス生成部は、水透過性の板又は膜を介して前記冷却水用通路と隣接して設けられた通路を備え、

当該通路に酸化剤を供給して加湿することを特徴とする請求項3記載の水素製造装置。

【請求項5】 酸化剤を温水に接触させて加湿し、炭化水素系の燃料と混合することによって、炭化水素系の燃料と酸化剤と水蒸気とが混合された混合ガスを生成する混合ガス生成ステップと、

前記混合ガスを部分酸化すると共に水蒸気改質する改質ステップとを備えることを特徴とする水素製造方法。

【請求項6】 炭化水素系の燃料と酸化剤との混合物を温水に接触させて加湿することによって、炭化水素系の燃料と酸化剤と水蒸気とが混合された混合ガスを生成する混合ガス生成ステップと、

前記混合ガスを部分酸化すると共に水蒸気改質する改質ステップとを備えることを特徴とする水素製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、天然ガス、メタノール、ナフサ等の炭化水素系の燃料を部分酸化すると共に水蒸気改質することにより水素を製造する水素製造装置及び水素製造方法に関する。

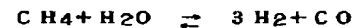
【0002】

【従来の技術】燃料電池等に燃料としての水素を供給する水素製造装置では、天然ガス、メタノール、ナフサ等の燃料を水蒸気と混合して改質用触媒で水素リッチなガスに改質する水蒸気改質方式が広く用いられている。この改質反応は、メタンを例にとると、下記化1の反応式で示され、通常750～800℃程度の高温下でなされ

る。

【0003】

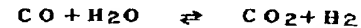
【化1】



【0004】ここで生成される改質ガスには一酸化炭素がかなりの量（十数％）含まれているが、一酸化炭素は電極の触媒能を低下させる原因となるので、通常、転化用触媒を備えたCO変成器を通して、改質ガス中の一酸化炭素を下記化2のような反応で二酸化炭素に転化してから燃料電池に供給するようにしている。CO変成器は改質器より低温（180～300℃程度）で運転される。

【0005】

【化2】



【0006】ところで、このような水蒸気改質装置は、家庭や戸外で使用されることも多く、コンパクトな装置設計も望まれている。従来の比較的小さいコンパクトな水蒸気改質装置の例としては、特開平2-264903号公報や特開平5-186201号公報に開示されているように、二重円筒管の中に改質用触媒が充填された反応槽をバーナで加熱しながら、該反応槽に燃料と水蒸気を送り込んで改質するものが知られている。

【0007】また、特開平7-335238号公報に開示されているもののように、まず原料を空気と混合して部分酸化用触媒を用いて部分的に酸化し、高温になった燃料ガスを水蒸気と混合して改質用触媒で改質する装置も開発されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような水蒸気改質方式の水素製造装置は、外部から水蒸気の供給を受けながら運転するようになっているため、ボイラー等の水蒸気供給源のない環境においては運転することができないという問題がある。また、燃料と混合する水蒸気の量は、通常、水蒸気の圧力を圧力制御装置で制御することにより、スチームカーボン比（S/C比）が2.5～3.5程度となるように調整しているが、もっと手軽にS/C比を調整できるものが望まれる。

【0009】本発明は、このような課題に鑑み、コンパクトな装置設計が可能で、外部から水蒸気の供給を受けなくても、手軽に運転することのできる水蒸気改質方式の水素製造装置及び水素製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の水素製造装置並びに水素製造方法においては、酸化剤を温水に接触させて加湿し、炭化水素系の燃料と混合することによって、炭化水素系の燃料と酸化剤と水蒸気とが混合された混合ガスを生成し、その混合ガ

スを部分酸化すると共に水蒸気改質することによって水素を製造するようにした。

【0011】あるいは、炭化水素系の燃料と酸化剤との混合物を温水に接触させて加湿することによって、炭化水素系の燃料と酸化剤と水蒸気とが混合された混合ガスを生成し、その混合ガスを部分酸化すると共に水蒸気改質することによって水素を製造するようにした。このような水素製造装置並びに水素製造方法においては、外部から水蒸気の供給を受けなくても、炭化水素系の燃料と酸化剤ガスと水蒸気とが含まれる混合ガスを生成することが可能で、この混合ガスを、部分酸化部及び改質部を通すことによって水蒸気改質を行い、水素リッチな改質ガスを生成することができる。

【0012】また、ガスを温水と接触させることによって加湿を行うので、温水の温度を制御することによって混合ガス中の水蒸気量を容易に制御することができる。また、部分酸化反応は発熱反応であるので高温の燃料ガスが生成され、この熱が改質部に水蒸気改質反応（吸熱反応）に利用されるので、改質部を加熱するためのバーナーの容量は小さくても運転可能で、それだけコンパクトな装置設計とすることができる。

【0013】このような水素製造装置で、燃料電池に水素を供給する場合、この燃料電池で熱交換された温水を用いて加湿するようにすれば、特に温水の温度制御をしなくても、燃料電池の運転温度に近い温水を得ることができる。従って、容易に、この運転温度での飽和水蒸気量の近くまで加湿を行うことができる。ここで、この燃料電池に、燃料電池を冷却するための冷却水用通路を設け、水透過性の板又は膜を介して冷却水用通路と隣接して通路を設け、その通路に酸化剤を供給して加湿するようにすることもできる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明を行う。

【実施の形態1】（燃料電池システムの全体構成の説明）図1は、本実施の形態にかかる固体高分子型燃料電池システムの構成図である。

【0015】この燃料電池システムは、燃料ガス供給源1と、空気を温水と接触させて加湿する加湿器2と、加湿空気と燃料ガスとを混合する混合器3と、この混合ガスを部分酸化並びに水蒸気改質して水素リッチな改質ガスを生成する改質器4と、改質ガス中に含まれる一酸化炭素を水蒸気改質するCO変成器5と、改質ガス中の一酸化炭素を選択酸化して除去するCO除去器6と、CO除去器6からの改質ガスを加湿する加湿器7と、加湿された改質ガスをアノード8aに取り入れると共に空気をカソード8bに取り入れて発電を行なう固体高分子型の燃料電池8と、燃料電池8の冷却部8cに水を循環させる水ポンプ9と、循環水を加温及び冷却する熱交換器10等から構成されている。

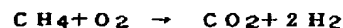
【0016】燃料ガス供給源1の具体例としては、液化石油ガス（プロパン、ブタン等）のボンベの他に、都市ガスやナフサ等の供給装置を挙げることができる。加湿器2は、燃料電池8の冷却部8cから排出される温水を貯蔵する密封容器21と、これに挿設されたバブラ22と、このバブラ22に空気を送り込むエアポンプ23とからなり、空気を温水中に吹き出して加湿を行う。

【0017】なお、加湿器2としては、この他に、滞留している温水の表面に空気を通過させるような構造のものを用いることもできる。改質器4は、改質用の触媒が充填された円筒形状の改質管41と、高温の燃焼ガスを発生して改質管41を加熱するバーナ42とからなる。改質用の触媒は、部分酸化用触媒としての働きと水蒸気改質用触媒としての働きを兼ねるものであって、その具体例としては、アルミナやジルコニウムを担体とし、ルテニウムや白金、ニッケル等を活性金属として担持させたものを挙げることができる。

【0018】上記の混合器3からの混合ガスは、400℃程度以上の高温運転温度に保たれた改質管41を通過すると、下記化3に示されるような部分酸化反応および下記化4に示されるような燃焼反応と共に、上記化1、化2に示されるような水蒸気改質反応が引き起こされて、水素リッチな改質ガス（ただし一酸化炭素を含む）となる。

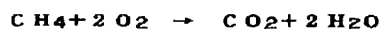
【0019】

【化3】



【0020】

【化4】



【0021】なお、改質管41は、起動時にはバーナ42を用いてその加熱昇温を行うが、通常運転中は、部分酸化に伴う発熱によってその運転温度（500～700℃）を維持できるようになっている。CO変成器5は、改質器4の外周を取り巻く中空円筒状の容器の中にCO変性用の触媒が充填されているものであって、改質器4から熱を受けて180℃～250℃程度の温度範囲に保たれるようになっている。充填される触媒の具体例としては、タブレット状の銅-亜鉛系触媒を挙げることができる。このCO変成器5で、改質ガスに含まれる一酸化炭素を水蒸気改質して、一酸化炭素の濃度を1%（10,000ppm）程度まで低減させる。

【0022】CO除去器6は、円筒管の中に選択酸化触媒を充填して選択酸化触媒層を形成したものであって、CO変成器5からの改質ガスに少量の空気を混合してこの選択酸化触媒層を通過させることによって一酸化炭素を選択酸化し、一酸化炭素を低い濃度レベルまで除去する。選択酸化用触媒の具体例としては、ハニカム状に成型されたアルミナ多孔体に、白金やルテニウム等の活性金属を担持させたもの、あるいは、これらの活性金属を

担持させたものを挙げるができる。

【0023】このような選択酸化触媒は、選択酸化に適する温度範囲が100～200℃程度なので、この温度範囲に保ちながら選択酸化を行えば触媒層に水蒸気が凝集することなく安定した反応を行うことができる。CO除去器6からの改質ガスは、加湿器7で加湿された後に燃料電池8に送られる。

【0024】（配管及び弁についての説明）図1に示すように、燃料ガス系の配管として、燃料ガス供給源1から混合器3に燃料ガスを送る配管101、燃料ガス供給源1から改質器4のバーナ42に燃料ガスを送る配管102、加湿器2から混合器3に加湿空気を送る配管103、混合器3から改質器4に燃料ガスと加湿空気との混合ガスを送る配管104、改質器4からCO変成器5に改質ガスを送る配管105、CO変成器5からCO除去器6に改質ガスを送る配管106、CO除去器6から燃料電池8のアノード8aに改質ガスを送る配管107、アノード8aからバーナ42に未反応ガスを送る配管108、CO除去器6からバーナ42に直接ガスを送るための配管109等が配設されている。

【0025】また、水系の配管として、水ポンプ9から燃料電池8の冷却部8c、加湿器2、熱交換器10を経て水ポンプ9に循環させる配管110等が配設されている。また、空気系の配管として、空気ファン11からカソード8bに空気を送る配管111、改質器4のバーナ42に空気を送る配管112等が配設されている。そして、配管101には改質管41に供給する燃料ガスの流量を調整する調整弁121が、配管102にはバーナ42に供給する燃料ガスの流量を調整する調整弁122が、配管107及び配管109には流路切り換え用の開閉弁123a、123b及び開閉弁124が、各々挿設されている。

【0026】（燃料電池システムの動作の説明）

起動時：初期においては、開閉弁123a、123bを閉じ、開閉弁124を開いて、CO除去器6からのガスが燃料電池8を経ずに直接バーナ32に送られるようにしておく。水ポンプ9で循環水をゆっくり循環させながら、熱交換器10で循環水を加熱する。それに伴って、水タンク13内の水と燃料電池8が加温される。

【0027】また、配管112から空気を送り込むと共に調整弁122を開いて燃料ガスを送り込みバーナ42を燃焼して改質管41を加熱昇温する。更に、加湿器2のエアポンプ23からバブラ22に空気を送って、混合器3に加湿空気を送り込むと共に、調整弁121を開いて燃料ガスを混合器3に送り込む。これによって、混合器3で燃料ガスと加湿空気が混合され、加熱された改質管41を通過しながら暖められ、CO変成器5、CO除去器6を加温しながら通過し、バーナ42に送られて燃焼される。そして、改質管41が400℃程度まで昇温されれば、改質管41内で部分酸化並びに水蒸気改質反

応が開始され、水素リッチなガスが生成される。

【0028】更に、CO変成器5、CO除去器6が各運転温度まで昇温されれば、一酸化炭素濃度の低い水素リッチなガスが生成されるので、開閉弁124を閉じ、開閉弁123a、123bを開いて、燃料電池8のアノード8aにこの水素リッチなガスの供給を開始すると共に、空気ファン11によるカソード8bへの空気供給を開始する。

【0029】これによって燃料電池8は発電を開始し、発電に伴う発熱により昇温する。そして、燃料電池8の温度が所定の運転温度（80℃程度）に到達すれば、通常運転に入る。

通常運転時：通常運転時には、燃料電池8から外部負荷（不図示）への電力供給を行い、熱交換器10では循環水を冷却する。燃料電池8は発電に伴って発熱するが、熱交換器10で冷却された循環水が水ポンプ9から冷却部8cに送られることによって、燃料電池8は所定の運転温度に保たれる。また、加湿器2の密封容器21には、燃料電池8から排出される温水が滞留するので、その水温は燃料電池8の運転温度に近い温度に保たれる。エアポンプ23からの空気は、その温水と接触して加湿されるので、混合器3に送られる加湿空気には、この運転温度（80℃程度）での飽和水蒸気量に近い水蒸気が含まれることになる。

【0030】なお、通常運転中は、調整弁122は閉じておき、アノード8aから排出された未反応のガスだけをバーナ42で燃焼させる。混合器3に送り込む加湿空気及び燃料ガスの流量は、エアポンプ23の出力及び調整弁121の開閉度の調整によって制御することができるが、上記のように加湿空気には燃料電池8の運転温度での飽和水蒸気に相当する水蒸気が含まれるため、エアポンプ23の流量に比例して安定した量の水蒸気を送ることができる。

【0031】なお、燃料ガスに対する加湿空気の比率を大きく設定する程、改質管41内で燃料ガスが多く燃焼され、改質管41の温度が高くなるが、加湿空気と燃料ガスの流量比率は、改質管41の温度が500～700℃の範囲内に保たれるように設定することが望ましい。また、スチーム・カーボン比S/Cが2.0～3.0の範囲に入るような運転条件に設定することが望ましい。

【0032】運転中、密封容器21内の水は空気の加湿に用いられるので、水供給装置（不図示）によって密封容器21に水の補給を行う。

【実施の形態2】図2は、本実施の形態にかかる固体高分子型燃料電池システムの構成図である。

【0033】この固体高分子型燃料電池システムは、実施の形態1と同様であるが、燃料ガスと加湿空気を混合する混合器3の代わりに、加湿器2のエアポンプ23とバブラ22の間に燃料ガスと空気を混合する混合器24が設けられており、燃料ガスと空気の混合物が温水で加

湿されて改質器4に送られるようになっている。本実施の形態のように燃料ガスと空気の混合物を温水で加湿する方が、実施の形態1のように空気を温水で加湿してから燃料ガスと混合するよりも、混合ガス中に多くの水蒸気を含ませることができ、スチーム・カーボン比S/Cを高くすることができる。

【0034】〔実施の形態3〕図3は、本実施の形態にかかる固体高分子型燃料電池システムの構成図である。この固体高分子型燃料電池システムは、実施の形態1と同様であるが、加湿器2の代わりに、燃料電池8の中に

加湿部8dが組み込まれており、エアポンプ12から送り込まれる空気は、加湿部8dで加湿され、混合器3で燃料ガスと混合されて、改質器4に送られるようになっている。

【0035】図4は、燃料電池8の構成を示す部分分解斜視図である。燃料電池8は、図4に示す積層体の単位が繰り返し積層された構成であり、電池ユニット80が所定数（図4では5つ）積層されるごとに冷却加湿ユニット90が1つ介挿された構造となっている。電池ユニット80は、固体高分子膜81にアノード82とカソードとを配してなるセル83が、ガasket84、85を介して、カソード側ガスチャネル86aが形成されたハーフプレート86と、アノード側ガスチャネルが形成されたハーフプレート87とで挟持されて構成されている。

【0036】冷却加湿ユニット90は、冷却水用のチャネル91aが形成された冷却水プレート91と、空気用のチャネルが形成された空気プレート92とが、水透過板93を介して積層されて構成されており、空気プレート92を通過する空気は、水透過板93を透過する温水によって加湿されるようになっている。水透過板93は、水を透過する性質と導電性とを有することが必要であって、その具体例としては、多孔質のカーボンプレート、多孔質の金属プレートや水透過性の膜などを挙げることができる。

【0037】なお、図4において、空気用のチャネルは、空気プレート92の背面にあって見えない。電池ユニット80及び冷却加湿ユニット90を構成する各部材の外周部には、アノード側ガスチャネルに対して水素リッチなガスを給排するマニホール

ド孔205から各チャネル91aに分配され、燃料電池8を冷却しながら、その一部は水透過板93を透過して空気プレート92のチャネル内を湿潤し、マニホールド孔206から排出される。一方、加湿部8dに送り込まれた空気は、マニホールド孔207から各空気プレート92のチャネルに分配され、水透過板93を透過してきた水で加湿され、マニホールド孔208から排出される（図4参照）。

【0039】燃料電池8から排出された循環水は、配管110を通過して、水タンク13に回収される。一方、燃料電池8から排出された加湿空気は、混合器3で燃料ガスと混合される。混合器3で生成された混合ガスは、実施の形態1と同様に水素リッチな改質ガスに改質されて、燃料電池8のアノード8aに供給される。

（その他の事項）上記実施の形態では、改質器4において、改質管41に部分酸化と水蒸気改質の両方の働きを持つ触媒を充填し、改質管41内で部分酸化と水蒸気改質の両反応が生じるようにしたが、部分酸化用の触媒を充填した部分酸化触媒層と、水蒸気改質用の触媒を充填した水蒸気改質層とを別々に設け、混合ガスが部分酸化触媒層を通過した後に水蒸気改質層を通過するようにしてもよい。

【0040】上記実施の形態1、2では、冷却部8cからの循環水が加湿器2の密封容器21内に滞留するような構成とすることによって、水温を燃料電池8の運転温度に近い温度に保つようしたが、密封容器21に加熱ヒータを設置し密封容器21内の水をこれで加熱して所定の水温にコントロールするようにしてもよい。上記実施の形態では、改質器4で改質した水素リッチな改質ガスを、CO除去器や加湿器を通過させて固体高分子型の燃料電池に供給する固体高分子型燃料電池システムの例を示したが、本発明は、固体高分子型に限らず、燃料電池システム全般に適用できる。

【0041】なお、りん酸型などの燃料電池システムの場合は、CO除去器や加湿器を設ける必要はない。

【0042】

【発明の効果】以上のように、本発明の水素製造装置並びに水素製造方法においては、酸化剤を温水に接触させて加湿し、炭化水素系の燃料と混合することによって、炭化水素系の燃料と酸化剤と水蒸気とが混合された混合ガスを生成したり、炭化水素系の燃料と酸化剤との混合物を温水に接触させて加湿することによって、炭化水素系の燃料と酸化剤と水蒸気とが混合された混合ガスを生成したりし、その混合ガスを部分酸化すると共に水蒸気改質することによって水素を製造するようにした。

【0043】このような水素製造装置並びに水素製造方法においては、外部から水蒸気の供給を受けなくても、水素リッチな改質ガスを生成することができ、混合ガス中の水蒸気量も容易に制御することができ、コンパクトな装置設計とすることができる。本発明の水素製造装置

8 b カソード

8 c 冷却部

8 c 冷却部

8 d 加湿部

9 水ポンプ

10 熱交換器

12 エアポンプ

2.1 密封容器

22 バブラ

23 エアポンプ

2.4 混合器

4.1 改質管

42 バーナ

86, 87 ハーフプレート

90 冷却加湿ユニット

91 冷却水プレート

92 空気プレート

93 水透過板

【図 1】実施の形態 1 にかかる固体高分子型燃料電池システムの構成図である。

【図 2】実施の形態 2 にかかる固体高分子型燃料電池システムの構成図である。

【図 3】実施の形態 3 にかかる固体高分子型燃料電池システムの構成図である。

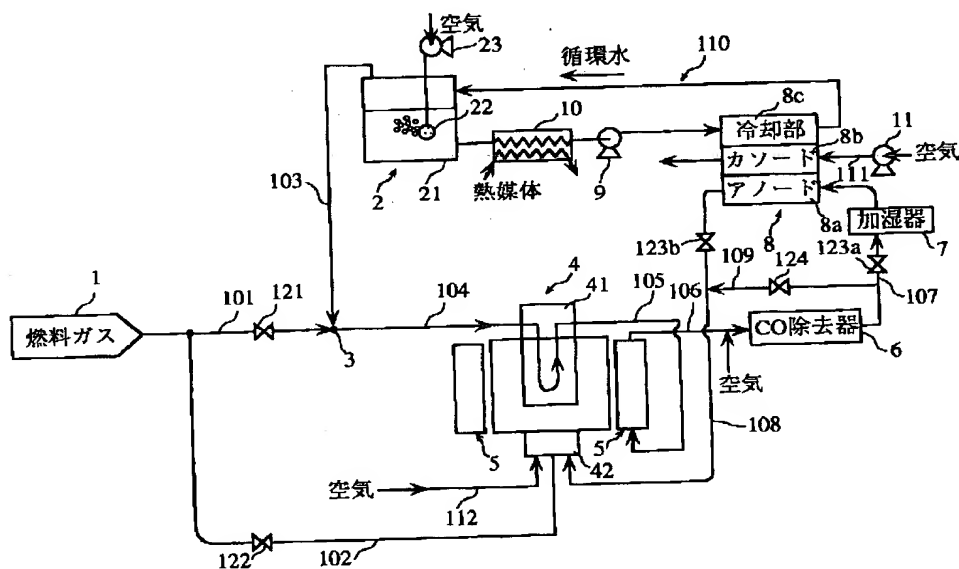
【図４】実施の形態３の燃料電池の構成を示す部分分解斜視図である。

1 燃料ガス供給源

- 1 燃料ガス供給源
- 2 加湿器
- 3 混合器
- 4 改質器
- 5 CO変成器
- 6 CO除去器
- 8 燃料電池

20

【图 1】



【図4】

